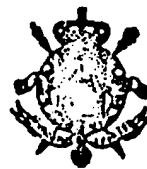


ROYAUME DE BELGIQUE 634741

N° 634.741



Classification : *607c*

Brevet mis en lecture le :

18-11-1963

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES
ET DE L'ÉNERGIE

BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Economiques et de l'Energie,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 10 juillet 1963 à 14 h20
au greffe du Gouvernement provincial du Brabant;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT,
à Leverkusen-Bayerwerk, (Allemagne),
repr. par Mr J. Bede à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Procédé de préparation d'éthers de
polypropylène glycols contenant des groupes amino,
(Inv. MM.R.Schröter, O.Bayer et F.Müller),
qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée en Allemagne (République Fédérale) le 12 juillet
1962.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exhaustivité de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 31 juillet 1963.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :
Le Directeur Général,

J.HAMELS.

H 5253
CAS 2211
O 23295
VOS/JW

634741

- BREVET D'INVENTION -

Procédé de préparation d'éthers de polypropylène glycols contenant des groupes amino .

INVENTION : Rudolf SCHROTER, Otto BAYER,
" Friedrich MÖLLER

Société dite : PARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT .

C.I. Demande de brevet de la République Fédérale allemande
P 37 297 IVd/39 c déposée le 12 juillet 1962.

5

On sait que l'on peut transformer en amines les alccols contenant des groupes hydroxyles primaires ou secondaires à l'aide d'ammoniaque ou d'amines en présence d'un catalyseur d'hydrogénéation ("Methoden der organischen Chemie/Houben-Weyl, 1957, 4ème édition, vol. 11/1, p 126 à 134). On a déjà traité de cette manière le triéthylène glycol par l'ammoniaque et des amines. Mais on a

Le A 7495-B

BAD ORIGINAL

BEST AVAILABLE COPY

également constaté que la réaction n'était pas complète et qu'une partie seulement des groupes hydroxyles était transformée en groupes amino. Lorsqu'on utilise un polyéthylène glycol, le remplacement des groupes OH par des groupes NH₂ à l'aide d'ammoniaque, s'effectue avec une vitesse de réaction très insuffisante et avec des rendements peu satisfaisants.

La demanderesse a trouvé que l'on pouvait faire réagir des éthers de polypropylène glycols de structure et de poids moléculaire les plus variés, avec de l'ammoniaque ou une amine primaire en présence d'un catalyseur capable de transférer l'hydrogène, à des températures élevées, et obtenir ainsi avec de bons rendements des éthers de polypropylène glycols portant des groupes amino primaires ou secondaires.

On ne pouvait pas s'attendre à ce que ce procédé puisse être conduit de manière simple avec de bons rendements et des produits de réaction de bonne qualité, aussi bien à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle industrielle, car lorsqu'on fait réagir du triéthylène glycol avec de l'ammoniaque, 18% seulement du produit de départ ont réagi au bout de 31 heures. En outre, les éthers de polypropylène glycols contiennent essentiellement des groupes hydroxyles secondaires qui, comme on le sait, réagissent plus lentement que les groupes hydroxyles aliphatiques primaires, de sorte que la réaction des composés polyhydroxylés avec les amines n'est en réalité possible que par une réaction presque

exclusive des groupes hydroxyles primaires. D'autre part, on pouvait s'attendre à ce que le grand nombre de groupes éthers très réactifs donne lieu à des réactions secondaires, comme des scissions et des amino-lyses.

5 lyses .

10

15

20

25

30

Comme produits de départ utilisables dans le procédé de l'invention, on citera tous les éthers de polypropylène glycols, linéaires ou ramifiés, dont les chaînes consistent en trois restes oxyde de propylène ou plus. On peut les préparer par les procédés les plus variés et ils peuvent contenir, en dehors des atomes d'oxygène, d'autres atomes ou groupes d'atomes reliés par des groupes alcoylènes, comme des atomes d'azote, des groupes siliciés, des groupes uréthanes, des groupes urées. Le procédé de l'invention convient spécialement pour les éthers de polypropylène glycols possédant un poids moléculaire d'environ 1000 à 4000. Ces produits peuvent aussi bien être des produits de polymérisation de l'oxyde de propylène lui-même que des produits d'addition de l'oxyde de propylène sur des composés contenant deux atomes d'hydrogène réactifs ou plus, comme l'eau, les glycols, les triols, les diamines aliphatiques et aromatiques, primaires ou secondaires, les bis-hydroxyalcoylamines aliphatiques et aromatiques tertiaires, les dihydroxyalcoylcarbonamides, les silicones contenant des groupes terminaux hydroxyles, la triéthanolamine, l'hydrazine, l'ammoniaque, les triméthylolalcanes et les sucres comme la sorbite. Les éthers de polypropylène glycols peuvent également présenter une structure

asymétrique due au fait que, sur le composant de départ de l'addition, un seul reste hydroxyle ou un seul groupe amino est éthérifié par un reste polypropylène.

Appartiennent également aux éthers de polypropylène 5 glycols, au sens de l'invention, les composés qui, en dehors des restes polypropylène glycol, contiennent également des fractions de restes éthylène glycol ou butylène glycol. Les éthers de polypropylène glycols contiennent essentiellement des groupes hydroxy- 10 les secondaires mais ils peuvent également parfaitement contenir quelques groupes hydroxyles primaires .

Les autres composés utilisés dans la réaction sont l'ammoniaque et des amines , par exemple l'aniline, la cyclohexylamine, la propylamine, la butylamine et la toluidine .

Les directives générales pour la mise en pratique de la réaction se trouvent par exemple dans "Methoden der organischen Chemie/Houben-Weyl, 1957, 4ème édition, vol.11/1, p.126 à 134 ". Comme catalyseurs d'hydrogénéation, on utilisera par exemple le nickel de Raney, le cobalt de Raney, éventuellement activés par des métaux nobles, le chromite de cuivre, le palladium, le platine. On utilise en général de 1 à 10% du catalyseur par rapport à l'éther de polypropylène glycol mis en oeuvre .

L'ammoniaque ou l'amine sont utilisées en excès, qui peut être parfois très grand et par exemple aller jusqu'à 30 moles. Les températures de réaction sont en général de 150 à 250°C, 30 mais selon les réactifs mis en oeuvre, elles peuvent

634741

être inférieures ou supérieures. Pour les composés très volatils, et en particulier avec l'ammoniaque, on opère sous pression, et celle-ci peut aller jusqu'à 300 atmosphères et plus .

5 En général il n'est pas nécessaire d'utiliser des solvants. Lorsqu'on en utilise, ils doivent être inertes, on peut utiliser par exemple des hydrocarbures, du tétrahydrofurane ou du tert.-butanol.

10 Lorsqu'on laisse agir suffisamment l'ammoniaque ou l'amine, tous les groupes hydroxyles de l'éther polyhydroxylé sont transformés en groupes amino qui, dans le cas de l'ammoniaque, sont primaires. Suivant la durée de réaction, la température, la nature et les proportions des réactifs, on peut également obtenir des produits de réaction qui contiennent encore, à côté des groupes amino formés, des groupes hydroxyles dans la molécule .

15 Les éthers de polypropylène glycols obtenus qui, à la place des groupes OH, ne contiennent plus que des groupes amino ou contiennent des groupes amino et des groupes hydroxyles et qui, suivant la manière de conduire la réaction, sont des mélanges et peuvent être utilisés tels quels,

20 possèdent des utilisations multiples. Ce sont des durcisseurs des résines époxydées; ils peuvent être transformés en polyurées qui conviennent à l'utilisation comme plastifiants , et ils servent également de masses de compression à réticuler par des résines contenant de la formaldéhyde ou des groupes méthiolés,

25 d'agents liants ou d'agents d'apprêt textile.

30

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter. Dans ces exemples, les indications de parties et de pourcents s'entendent en poids, sauf indication contraire.

5

EXEMPLE 1

On introduit dans un autoclave à agitation de 5 litres: 1000 g d'éther de polypropylène glycol (poids moléculaire 1870; indice d'OH 62,4), 220g d'ammoniaque liquide et 80g de nickel de Raney déshydraté; on porte la pression manométrique à 20 atmosphères par de l'hydrogène et on chauffe en 2 heures à 220°C. La pression manométrique monte à 127 atmosphères et tombe en environ 3 heures à 120 atmosphères. On poursuit la réaction pendant au total 8 heures. On laisse refroidir, on détend à environ 60°C et on refoule le contenu de l'autoclave au travers d'un filtre sous pression. On chasse l'eau de réaction du filtrat de couleur claire par chauffage à 100°C sous pression réduite jusqu'à poids constant. On obtient 922g d'une diamine, à la teneur de 95%. L'examen analytique montre que le reste du produit est une polyamine avec azote secondaire. Le produit ne contient pas d'azote d'amine tertiaire.

25

EXEMPLE 2

On chauffe sous agitation à 220°C, sous une pression manométrique initiale de 30 atmosphères, un mélange de 250 parties de polypropylène glycol (produit d'addition de l'oxyde de propylène sur le trimethylolpropane; P.M. 3000; indice d'OH: 59), 80 parties d'ammoniaque liquide et

634741

- 7 -

16 parties de nickel de Raney. La pression tombe
de 166 à 160 atmosphères (relatives) en 9 heures.
On laisse refroidir , on filtre et on traite en-
suite le produit brut comme décrit dans l'exemple
5 1. On obtient 242 parties d'une triamine faiblement
colorée qui, à l'analyse, présente une pureté de
93% .

BEST AVAILABLE COPY

BAD ORIGINAL

634741 - 8 -

- R E S U M E -

5

Procédé de préparation d'éthers
de polypropylène glycols contenant des groupes
amino primaires ou secondaires, remarquable notamment
par les points suivants, considérés isolément ou
en combinaisons diverses;

10

1° - on fait réagir un éther
de polypropylène glycol avec de l'ammoniaque ou
une amine primaire en présence d'un catalyseur capa-
ble de transférer l'hydrogène, à température éle-
vée .

2° - on effectue la réaction
avec l'ammoniaque sous pression .

8 PAGES

Bruxelles, le

10 JUIL. 1963

FARBFENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

P. Von J. Boda

Faulkner